



(21) 申请号 202410173513.6

(22) 申请日 2024.02.07

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 117721498 A

(43) 申请公布日 2024.03.19

(73) 专利权人 宁波中科氢易膜科技有限公司  
地址 315204 浙江省宁波市镇海区威海路  
388号招宝智造谷产业园4号楼

(72) 发明人 姚进 何庆一

(74) 专利代理机构 宁波诚源专利事务所有限公  
司 33102  
专利代理师 方闻俊 林辉

(51) Int. Cl.  
G25B 13/08 (2006.01)  
G25B 1/04 (2021.01)

(56) 对比文件

CN 115466422 A, 2022.12.13  
US 2023006232 A1, 2023.01.05  
CN 116535619 A, 2023.08.04  
CN 117106270 A, 2023.11.24  
CN 106549171 A, 2017.03.29  
CN 110862516 A, 2020.03.06  
CN 110903449 A, 2020.03.24  
CN 117403276 A, 2024.01.16  
CN 117431586 A, 2024.01.23  
US 2006231484 A1, 2006.10.19  
US 2021130967 A1, 2021.05.06  
US 2023125657 A1, 2023.04.27  
WO 2020066911 A1, 2020.04.02  
CN 109880138 A, 2019.06.14  
KR 20220080669 A, 2022.06.14

审查员 刘重阳

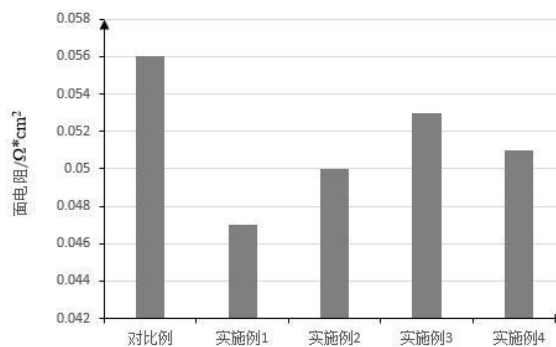
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种有机-无机杂化离子复合膜的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种有机-无机杂化离子复合膜的制备方法,涉及复合膜技术领域,制得的有机-无机杂化离子复合膜可作为电解槽的隔膜使用,该方法包括以下步骤:S1、制备联苯-靛红聚合物:将联苯和靛红在超酸催化条件下缩聚得到联苯-靛红聚合物;S2、制备多孔材料:将球磨后的无机过渡金属氧化物与聚吡咯联苯聚合物共混,制得多孔材料;S3、制备有机-无机杂化离子复合膜:将联苯-靛红聚合物和多孔材料分散在二甲基乙酰胺溶液中,超声后脱泡,再将膜液浇筑并烘干后得到有机-无机杂化离子复合膜。与现有技术相比,本发明提高了膜的氧化和机械的稳定性。



1. 一种有机-无机杂化离子复合膜的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:
  - S1、制备联苯-靛红聚合物:将联苯和靛红在超酸催化条件下缩聚得到联苯-靛红聚合物;
  - S2、制备多孔材料:将球磨或砂磨后的具有自由基猝灭效应的无机过渡金属氧化物与聚吡啶联苯聚合物共混,制得多孔材料;
  - S3、制备有机-无机杂化离子复合膜:将联苯-靛红聚合物和多孔材料分散在二甲基乙酰胺溶液中,超声后脱泡,再将膜液浇筑并烘干后得到有机-无机杂化离子复合膜。
2. 根据权利要求1所述的有机-无机杂化离子复合膜的制备方法,其特征在于:所述步骤S1中的靛红和联苯的摩尔数比为1:1~1.5:1。
3. 根据权利要求1所述的有机-无机杂化离子复合膜的制备方法,其特征在于:所述步骤S1为:靛红和联苯分散在二氯甲烷中,逐滴加入混酸形成超酸催化条件,反应后得到反应液,将反应液倒入去离子水中得到丝状聚合物,洗涤直至中性,过滤固体聚合物并烘干得到联苯-靛红聚合物。
4. 根据权利要求3所述的有机-无机杂化离子复合膜的制备方法,其特征在于:所述步骤S1的二氯甲烷和混酸的体积比为0.9:1~1.1:1。
5. 根据权利要求4所述的有机-无机杂化离子复合膜的制备方法,其特征在于:所述混酸为三氟甲烷磺酸和三氟乙酸的混合物;所述混酸中的三氟甲烷磺酸和三氟乙酸的体积比为10:1~2:1。
6. 根据权利要求4所述的有机-无机杂化离子复合膜的制备方法,其特征在于:所述步骤S1的洗涤为:加碳酸氢钠溶液洗涤后再用去离子水重复洗涤直至中性。
7. 根据权利要求1所述的有机-无机杂化离子复合膜的制备方法,其特征在于:所述步骤S2的多孔材料记为POBP-X-y,X为无机过渡金属氧化物的金属元素符号,y为无机过渡金属氧化物的质量百分比,所述y为0~10%。
8. 根据权利要求1所述的有机-无机杂化离子复合膜的制备方法,其特征在于:所述步骤S2的多孔材料粒径D50为100~1500nm。
9. 根据权利要求1所述的有机-无机杂化离子复合膜的制备方法,其特征在于:所述步骤S2的无机过渡金属氧化物为:氧化锆、氧化铈、氧化镍、氧化钴的一种或多种。
10. 根据权利要求1所述的有机-无机杂化离子复合膜的制备方法,其特征在于:所述步骤S3中的联苯-靛红聚合物和多孔材料的质量比为13:1~20:1。

## 一种有机-无机杂化离子复合膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合膜技术领域,具体涉及一种有机-无机杂化离子复合膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 氢能是未来国家能源体系的重要组成部分,是用能终端实现绿色低碳转型的重要载体。碱性电解水制氢是目前市场上绿氢获取最成熟的技术,具有低成本、易于大规模商业化的特点。隔膜是碱性电解槽的核心组成部件,发挥着传导离子、隔绝氢氧的关键作用。隔膜的破损会直接导致氢氧互渗,一方面使制氢纯度降低,另一方面加大安全风险,有炸槽的可能。膜的破损源自两方面,一是自由基诱导膜内芳烃骨架化学水解;二是长时间气泡冲击造成的局部机械拉伸、弯折。通过在膜内加入支撑衬底或在膜外增加支架等方式可以提高膜的抗形变能力,但无法解决氧化稳定性问题。

[0003] 例如,申请号为CN202311276308.4(公开号为CN117239196A)的中国发明专利公开了一种尺寸稳定阴离子交换膜及其制备方法。该发明采用在垂直方向具有有序中空结构的基膜,在基膜上构筑阴离子交换膜。相比于均质膜,该发明的膜有较高的机械强度、较低的溶胀率,有利于膜电极的制备与电堆的组装。但是该发明并未考虑到膜的氧化稳定性问题。膜在碱性电解水过程中,氧化反应产生的自由基易诱导膜内芳烃骨架化学水解,使膜在长期运行过程中结构被破坏,进而导致膜的破损,严重的可使整个电解水系统失效。实现膜氧化稳定性是隔膜目前发展的重点需求。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是针对上述技术现状提供一种稳定性高的有机-无机杂化离子复合膜的制备方法,该有机-无机杂化离子复合膜可作为电解槽的隔膜使用。

[0005] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:一种有机-无机杂化离子复合膜的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

[0006] S1、制备联苯-靛红聚合物:将联苯和靛红在超酸催化条件下缩聚得到联苯-靛红聚合物;

[0007] S2、制备多孔材料:将球磨或砂磨后的无机过渡金属氧化物与聚吡咯联苯聚合物共混,制得多孔材料;

[0008] S3、制备有机-无机杂化离子复合膜:将联苯-靛红聚合物和多孔材料分散在二甲基乙酰胺溶液中,超声后脱泡,再将膜液浇筑并烘干后得到有机-无机杂化离子复合膜。

[0009] 优选地,所述步骤S1中的靛红和联苯的摩尔数比为1:1~1.5:1。

[0010] 优选地,所述步骤S1为:靛红和联苯分散在二氯甲烷中,逐滴加入混酸形成超酸催化条件,反应后得到反应液,将反应液倒入去离子水中得到丝状聚合物,洗涤直至中性,过滤固体聚合物并烘干得到联苯-靛红聚合物。

[0011] 优选地,所述步骤S1的二氯甲烷和混酸的体积比为0.9:1~1.1:1。

[0012] 为了实现更好的聚合效果,优选地,所述混酸为三氟甲烷磺酸和三氟乙酸的混合物;所述混酸中的三氟甲烷磺酸和三氟乙酸的体积比为10:1~2:1。

[0013] 为了得到更纯净的联苯-靛红聚合物产物,优选地,所述步骤S1的洗涤为:加碳酸氢钠溶液洗涤后再用去离子水重复洗涤直至中性。

[0014] 优选地,所述步骤S2的多孔材料记为POBP-X-y,X为无机过渡金属氧化物的元素符号,y为无机过渡金属氧化物的质量百分比,所述y为0~10%。当y值超过10%,过多的无机过渡金属氧化物会造成明显的界面缺陷,使制得的膜易碎和破损。

[0015] 优选地,所述步骤S2的多孔材料粒径D50为100~1500nm。

[0016] 优选地,所述步骤S2的无机过渡金属氧化物为:氧化锆、氧化铈、氧化镍、氧化钴的一种或多种。

[0017] 优选地,所述步骤S3中的联苯-靛红聚合物和多孔材料的质量比为13:1~20:1。

[0018] 与现有技术相比,本发明的优点在于:电解水过程中不可避免会有自由基的产生,自由基会与电解槽隔膜内化学骨架产生反应,从而使链断裂,反映到宏观便是隔膜逐渐变薄变脆,自由基淬灭剂的加入可以延缓甚至杜绝自由基对膜分子链段的进攻,从而提高膜的氧化稳定性;因此,本申请采用具有自由基淬灭效应的无机过渡金属氧化物作为抗氧化剂与聚吡咯联苯聚合物相结合从而制备得到多孔材料,进而构筑了有机-无机杂化离子复合膜,从而抑制或减缓氧化反应,使膜的氧化稳定性提高;此外,无机材料的亲水性促进碱液快速浸润隔膜,使膜吸碱能力提高,同时塑性也进一步增加,使膜的断裂伸长率提高,提高了膜的机械稳定性;制备有机-无机杂化离子复合膜的步骤简单高效,提高了生产效率。

## 附图说明

[0019] 图1为本发明实施例及对比例的面电阻示意图。

## 具体实施方式

[0020] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

### [0021] 实施例1

[0022] S1、联苯-靛红聚合物合成:在0℃下将16g的靛红和15g的联苯分散在120 mL的二氯甲烷中,逐滴加入120 mL混酸形成超酸催化条件,混酸为体积比为4:1的三氟甲烷磺酸和三氟乙酸混合而成。滴酸完成后反应12h得到反应液,将反应液倒入去离子水中得到丝状聚合物,加5%碳酸氢钠溶液洗涤后再用去离子水重复洗涤直至中性,过滤固体聚合物并烘干得到联苯-靛红聚合物。

[0023] S2、制备多孔材料:将球磨后的氧化锆与聚吡咯联苯聚合物(POBP)共混,氧化锆与聚吡咯联苯聚合物的质量比为1:19。制得POBP-Zr-5,POBP-Zr-5的D50为500nm。

[0024] S3、制备有机-无机杂化离子复合膜:取8g联苯-靛红聚合物与400 mg的POBP-Zr-5,分散在100 mL二甲基乙酰胺(DMAc)中,超声30min后脱泡,再将膜液浇筑在玻璃板上。60℃下烘干6h后,真空80℃干燥6h,将膜取下,得到有机-无机杂化离子复合膜。

### [0025] 实施例2

[0026] S1、联苯-靛红聚合物合成:在0℃下将16g的靛红和15g的联苯分散在120 mL的二氯甲烷中,逐滴加入120 mL混酸形成超酸催化条件,混酸为体积比为4:1的三氟甲烷磺酸和

三氟乙酸混合而成。滴酸完成后反应12h得到反应液,将反应液倒入去离子水中得到丝状聚合物,加5%碳酸氢钠溶液洗涤后再用去离子水重复洗涤直至中性,过滤固体聚合物并烘干得到联苯-靛红聚合物。

[0027] S2、制备多孔材料:将球磨后的氧化锆与聚吡咯联苯聚合物共混,氧化锆与聚吡咯联苯聚合物的质量比为3:37。制得POBP-Zr-7.5,POBP-Zr-7.5的D50为500nm。

[0028] S3、制备有机-无机杂化离子复合膜:取8g联苯-靛红聚合物与600 mg的POBP-Zr-7.5分散在100 mL DMAc中,超声30 min后脱泡,再将膜液浇筑在玻璃板上。60 °C下烘干6h后,真空80°C干燥6h,将膜取下,得到有机-无机杂化离子复合膜。

[0029] 实施例3

[0030] S1、联苯-靛红聚合物合成:在0°C下将16g的靛红和15g的联苯分散在120mL的二氯甲烷中,逐滴加入120 mL混酸形成超酸催化条件,混酸为体积比为4:1的三氟甲烷磺酸和三氟乙酸混合而成。滴酸完成后反应12h得到反应液,将反应液倒入去离子水中得到丝状聚合物,加5%碳酸氢钠溶液洗涤后再用去离子水重复洗涤直至中性,过滤固体聚合物并烘干得到联苯-靛红聚合物。

[0031] S2、制备多孔材料:将球磨后的氧化铈与聚吡咯联苯聚合物共混,氧化铈与聚吡咯联苯聚合物的质量比为1:19。制得POBP-Ce-5,POBP-Ce-5的D50为500nm。

[0032] S3、制备有机-无机杂化离子复合膜:

[0033] 取8g联苯-靛红聚合物与400mg的POBP-Ce-5分散在100mL的DMAc中,超声30min后脱泡,再将膜液浇筑在玻璃板上。60°C下烘干6h后,真空且80°C下干燥6h后,将膜取下,得到有机-无机杂化离子复合膜。

[0034] 实施例4

[0035] S1、联苯-靛红聚合物合成:在0°C下将16g的靛红和15g的联苯分散在120 mL的二氯甲烷中,逐滴加入120mL混酸形成超酸催化条件,混酸为体积比为4:1的三氟甲烷磺酸和三氟乙酸混合而成。滴酸完成后反应12h得到反应液,将反应液倒入去离子水中得到丝状聚合物,加5%碳酸氢钠溶液洗涤后再用去离子水重复洗涤直至中性,过滤固体聚合物并烘干得到联苯-靛红聚合物。

[0036] S2、制备多孔材料:将球磨后的氧化铈与聚吡咯联苯聚合物共混,氧化铈与聚吡咯联苯聚合物的质量比为3:37。制得POBP-Ce-7.5,POBP-Ce-7.5的D50为500nm。

[0037] S3、制备有机-无机杂化离子复合膜:

[0038] 取8 g联苯-靛红聚合物与600 mg的POBP-Ce-7.5分散在100 mL DMAc中,超声30 min后脱泡,再将膜液浇筑在玻璃板上。60°C下烘干6 h后,真空80°C下干燥6h后,将膜取下,得到有机-无机杂化离子复合膜。

[0039] 对比例

[0040] S1、联苯-靛红聚合物合成:在0°C下将16g的靛红和15g的联苯分散在120 mL的二氯甲烷中,逐滴加入120 mL混酸形成超酸催化条件,混酸为体积比为4:1的三氟甲烷磺酸和三氟乙酸混合而成。滴酸完成后反应12h得到反应液,将反应液倒入去离子水中得到丝状聚合物,加5%碳酸氢钠溶液洗涤后再用去离子水重复洗涤直至中性,过滤固体聚合物并烘干得到联苯-靛红聚合物。

[0041] S2、联苯靛红聚合物膜:

[0042] 取8g联苯-靛红聚合物溶解在100mL的DMAc中,超声30min后脱泡,再将膜液浇筑在玻璃板上。60℃下烘干6h后,真空且80℃下干燥6h后,将膜取下,得到联苯靛红聚合物膜。

[0043] 对得到的实施例和对比例进行检测,测试结果如表1和图1所示,具体检测指标和检测标准如下:

[0044] (1)膜氧化稳定性测试:

[0045] 首先将充分烘干的膜剪裁成2×2cm正方形条,记录正方形条的初始质量,然后将正方形条完全浸泡在80℃下的芬顿试剂中,24h后取出膜后用去离子水充分洗涤,然后在120℃下干燥8小时,干燥后称量记录相应膜的质量。记录膜破碎的时间,为了保证测试的准确性,每隔24小时更换芬顿试剂。其中,测试所采用的芬顿试剂由30 ppm的Fe<sup>2+</sup>和30 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合得到的。

[0046] (2)吸碱率测试:

[0047] 将膜在浓度为6mol/L的氢氧化钠溶液中充分浸泡,并记录湿态膜质量为M1,之后将膜烘干,记录质量为M2,最后再水洗至中性并烘干,记录质量M3,计算吸碱率。吸碱率=(M2-M3)/M1。

[0048] (3)断裂伸长率测试:

[0049] 使用机械测试仪在相对湿度为30%、气动夹具速度为5mm/min的条件下进行测试。聚合物膜被裁成1×5cm的长方形条,每个样品重复测定5次,取平均值。

[0050] (4)面电阻测试:

[0051] 裁剪4\*4cm大小的膜片放入30 % KOH溶液中在80℃烘箱中活化12h,活化后置于H型槽中间,槽两侧使用铂片电极,两侧放入等量30 %KOH溶液后,20℃下接电化学分析仪测试EIS曲线,曲线圆弧左侧零点读数,即为电阻R。通过比较无膜片空白组和夹持膜片的H型槽电阻差值,乘以膜有效面积即为膜片的面电阻。

[0052] 表1

	破裂时间(h)	断裂伸长率(%)	吸碱率(%)
对比例	100	7	22
实施例1	610	17	38
实施例2	215	10	33
实施例3	470	16	28
实施例4	537	11	31

[0054] 长时间在氧化剂里浸泡膜最终会破损,记录它的破损时间就代表膜抗氧化的能力,时间越长抗氧化能力越强,由表1可知,多孔材料的引入延长了膜的破裂时间,膜的化学稳定性提高,并且,实施例1-4的断裂伸长率为10~17%,高于对比例的断裂伸长率,由此可知,实施例1-4的有机-无机杂化离子复合膜的机械稳定性也得到了提高。

[0055] 此外,实施例1-4的吸碱率为28~33%,显著高于对比例的22%可见抗氧化剂的加入也提高了有机-无机杂化离子复合膜作为电解槽隔膜的碱吸收率;由图1可知,实施例1-4的面电阻为0.047~0.053Ω\*cm<sup>2</sup>小于对比例的0.056Ω\*cm<sup>2</sup>,因此,提高了有机-无机杂化离子复合膜的电流效率。

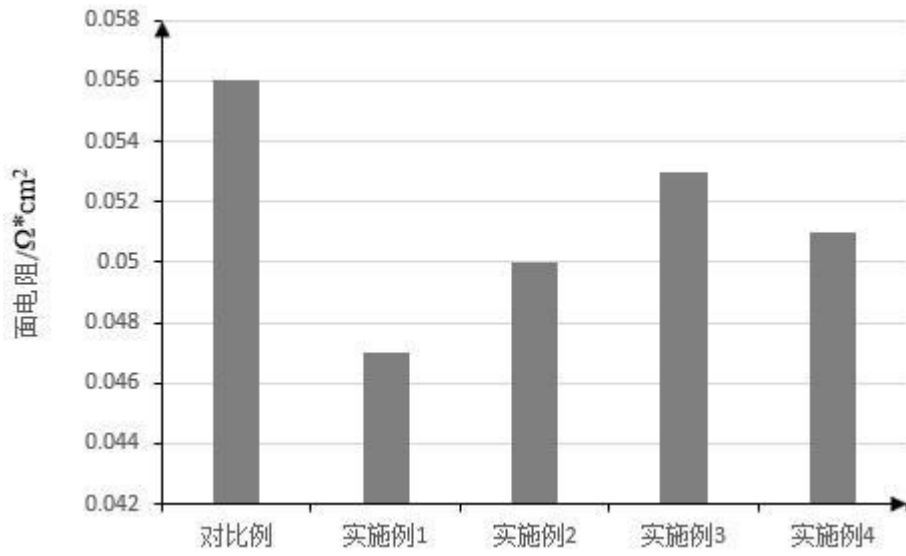


图 1